

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

B 44 d 5/12
D 06 m 15/30
C 09 k 3/16
G 03 c 1/82

25(5) K 111.5

48 D 951

13(9) B 31

103 B 7

特 許 公 報

昭49-23827

⑨ 公告 昭和 49 年(1974) 6 月 18 日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

④ プラスチックフィルムの帯電防止法

⑪ 特 願 昭 4 5 - 1 1 9 0 5 0

⑫ 出 願 昭 4 5 (1 9 7 0) 1 2 月 2 6 日

⑬ 発 明 者 石原正雄

日野市日野 5 6 1 2

同

神戸勝

山梨県北都留郡上野原町 7 5 5 の

5

同

堀米耕一

東京都杉並区西荻南 1 の 1 9 の

1 2

⑭ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

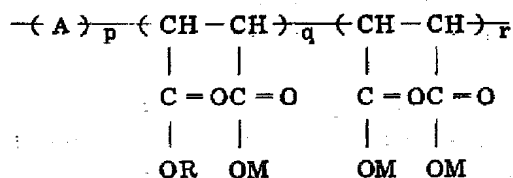
東京都中央区日本橋室町 3 の 1 の

1 0

⑮ 代 理 人 弁理士 秋元不二三 外 1 名

発明の詳細な説明

本発明は、次の一般式



(式中 A は $C_3 \sim 18$ のオレフィン、R は $C_1 \sim 18$ のアルキル、M は水素、アルカリ金属、アンモニウム等のカチオン、p は 50 モル%以上、 $q + r = 100 - p$ モル%で q と r はいずれか 1 つが 0 であつてもよいが同時に 0 になることはない) で示される共重合体を含む溶液で、プラスチックフィルムを処理することを特徴とするプラスチックフィルムの帯電防止法に関する。

周知のようにプラスチックフィルムは、摩擦またはフィルムの剥離の際静電気を帯びる。例えばプラスチックフィルムの巻取り、巻戻し、ロール

2

上の通過またはシートの移動等の取扱操作中静電気を帯びる傾向がある。

この静電気は、各種の障害をもたらすもので、例えば塵埃の吸引、電撃引火、フィルムシート同志または他の部材とのくつつき、及び写真フィルムにあつては静電放電による所謂スタチックマークの発生などがある。

そこで従来プラスチックフィルムの帯電を除去若しくは減少させるために、種々の方法が試みられている。例えばプラスチックフィルムの一面または両面の導電性を増加させる物質で処理する方法が知られている。これに使用される物質としては、無機塩、スルホン酸、リン酸、アミン、4 級塩等のイオン性または高極性物質を含む物質が知られている。しかしながら、これ等公知の多くの物質は、それ自身導電性であり、帯電防止剤であるがこれ等は基質のフィルム表面に接着するものではなく、かつ被膜を形成しない。また過度に基質に浸透して帯電防止効果を不充分であつたり、帯電防止効果の持続性に欠けたりする。なお、過度に吸湿性で相対温度の低い状態では帯電防止効果が失なわれる等種々の欠点がある。

なお、写真感光材料用には写真感光材料の写真特性に影響を与えるものであつてはならない。

本発明者等は、上記実情に鑑み種々検討したところ、上記のような欠点がなく、しかも帯電防止効果がよく、写真感光材料に使用しても写真特性に影響を与えない帯電防止方法を見出したものである。

即ち、本発明は前記一般式で示される共重合体を使用するもので、 $C_3 \sim 18$ のオレフィンを共重合したことにより帯電防止効果を奏するもので、該共重合体は分子量が 10000 以下のものが粘度・溶解性の点で好都合である。しかし分子量が小さく被膜形成性のないものは好結果が得られない。分子量 10000 以下の共重合体はメタノールまたは 1~10% の水を含むメタノールに可溶

3

であり、本発明に有効に使用できる共重合体は溶液の相対比粘度が1%濃度で25℃において0.1～0.02の範囲のものがよい。

また、前記一般式で示される共重合体の重合成分であるオレフィンとしては、次のようなものを挙げるができる。但し本発明はこれ等に限定されるものではない。

プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、ジイソブチレン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-オクタデセン

(なお、上記においてジイソブチレンは、イソブチレンの二量体であり、2,4,4-トリメチン-1-ペンテンと2,4,4-トリメチン-2-15

1-ペンテンとの混合物であり前者が主成分である) また、前記一般式で示される共重合体の重合成分であるマレイン酸誘導体は、共重合の際は無水マレイン酸を用いてラジカル重合を行つて合成し、共重合体生成後にエステル化及び無水物の加水分解20

を行う。共重合体中のカルボキシル基は、一部または全部を中和して塩の形とすることができるが、好ましくは全カルボキシル基の塩の形であるのがよい。

次に本発明に使用する共重合体の代表的化合物25

の具体的合成例について説明する。

合成例 (1)

[ジイソブチレン-マレイン酸ナトリウム共重合体(共重合体中の全カルボキシル基の70%がカルボン酸ナトリウム、30%がカルボン酸30

の合成例)
112gのジイソブチレン、98gの無水マレイン酸及び2.42gのベンゾイルパーオキシドを500mlのトルエンに溶解し、8時間還流して共重合した。トルエンを溜去して得られた共重合体35
を700mlの8%苛性ソーダ水溶液に溶解し、暫時加温する。冷後4ℓのアセトンにあげて沈澱させ濾過乾燥したところ共重合体の収量は201gであつた。この共重合体の分子量を浸透圧法で測定したところ3000であつた。メタノール溶液40
での極限粘度は25℃で0.09である。

合成例 (2)

[ジイソブチレン-マレイン酸-n-ブチルナトリウム共重合体の合成例]

4

112gのジイソブチレン、98gの無水マレイン酸及び2.42gのベンゾイルパーオキシドを500mlのトルエンに溶解し、8時間還流して共重合させた。トルエンを溜去して得られた共重合体500mlのn-ブタノールに加え8時間還流しエステル化した。反応後n-ブタノールを溜去し、500mlの8%苛性ソーダ水溶液に溶解し、飽和炭化ソーダ水溶液200mlを加えて塩析し、沈澱した共重合体を澱別し乾燥したところ共重合体の収量は275gであつた。メタノール溶液での極限粘度は25℃で0.05であつた。

合成例 (3)

[1-オクタデセン-マレイン酸ナトリウム共重合体の合成例]

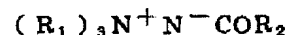
216gの1-オクタデセン、98gの無水マレイン酸、2.42gのベンゾイルパーオキシドを500mlのトルエンに溶解し、8時間還流して共重合した。トルエンを溜去して得られた共重合体を500mlの8%苛性ソーダ水溶液に溶解し暫時加温する。冷後4ℓのアセトンにあげて沈澱し、濾過乾燥したところ共重合体の収量は302gであつた。このものの分子量を浸透圧法で測定したところ2500であつた。メタノール溶液での極限粘度は25℃で0.03であつた。

本発明は、上記の如き共重合体をメタノールまたは少量の水(1～10%)を含むメタノールに溶解し、0.2～2%位の溶液にして、公知の塗布方法例えばディップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンコーティング、スプレーコーティングなどの方式により塗布すればよい。

本発明が適用されるプラスチックフィルムは、公知のプラスチックフィルムは勿論のこと、次の写真関係のフィルムにも有効に適用できる。

- (1) 1面または両面に接着ゼラチン層を有するプラスチックフィルム(トリアセテートセルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレート)
- (2) 上記(1)に、更に写真乳剤層、保護層を設層した写真フィルム

また、帯電防止層は、硝酸アルミニウムまたは次の一般式



[R₁、R₂はC₁₈以下のアルキル基]

5

で示される補足帯電防止剤及びフィルム表面の滑り特性を改良するための所謂マツト剤（シリカ、ポリメチルメタクリレート）を含んでもよい。

以下、実施例を掲げて、更に詳細に説明する。

実施例 (1)

トリアセテートセルロースフィルムを次の溶液で被覆する。

ジイソブチレン50モル%を含む ジイソブチレン-マレイン酸-n-	0.2 g
ブチル-ナトリウム共重合体	
微粒子シリカ(粒径1~10 μ)	0.02 g
水	5 ml
メタノール	95 ml

90℃で2分間乾燥する。

上記処理を施したフィルムの表面比抵抗は25℃、50%の相対湿度で $6.2 \times 10^9 \Omega$ であつた。これに対し、未処理のフィルムは $10^{14} \Omega$ 以上であつた。

本発明に係る処理を施したフィルムは、製造工程中の巻取り、巻はぐしの際の剝離及び送りの際のゴムロールとの摩擦による静電気の発生蓄積はきわめて小さく実用上全く障害がない。

実施例 (2)

両面に接着ゼラチン層を有する2軸方向に配向したX線写真用ポリエチレンテレフタレートフィルムを次の溶液で被覆する。

ジイソブチレン50モル%を含む ジイソブチレン-マレイン酸ナトリウム共重合体(但し全カルボキシル基の70%カルボン酸ナトリウム)	0.4 g
メタノール	100 ml

90℃で3分間乾燥する。

上記処理を施したフィルムの表面比抵抗は25℃、相対湿度50%で $1.5 \times 10^9 \Omega$ であつた。このフィルムは反対面に乳剤層を適用する際のゴムロールとの摩擦による静電気の発生蓄積はきわめて小さく、電撃による所謂スタツクマークの

6

発生は皆無であつた。

実施例 (3)

2軸方向に配向したポリエチレンテレフタレートフィルムに写真感光材料の構成要素である接着層、ハロゲン化銀乳剤層を設層した写真感光材料の最上層表面を、次の溶液で被覆した。

1-オクタデセン-マレイン酸 ナトリウム共重合体	0.8 g
微粒子シリカ(粒径1~10 μ)	0.002 g
メタノール	100 ml

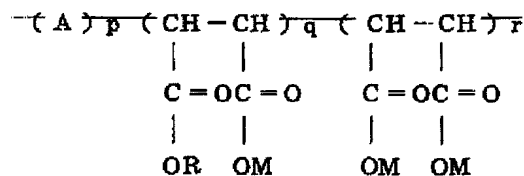
30℃で2分間乾燥する。

上記処理を行つたフィルムの表面比抵抗は25℃、相対湿度50%で $7.5 \times 10^8 \Omega$ であつた。これに対して未処理のフィルムは $10^{13} \Omega$ 以上であつた。本発明に係る方法を施したものは使用取扱いの際の様々な摩擦、剝離などによる静電気の発生蓄積が極めて小さく、所謂スタツクマークの発生が防止できた。

⑥特許請求の範囲

1 一般プラスチックフィルムまたはそれに必要な写真感光材料構成要素を積層したプラスチックフィルムの一面または両面を、次の一般式で示される共重合体を含む溶液で処理することを特徴とするプラスチックフィルムの帯電防止方法。

一般式



(式中Aは $C_3 \sim C_{18}$ のオレフィン、Rは $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル、Mは水素、アルカリ金属アンモニウム等のカチオン、pは50モル%以上 $q+r=100-p$ モル%でqとrはいずれか1つが0であつてもよいが同時に0になることはない。)